

1/7/1

1/7/1

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2006 The Thomson Corp. All rts. reserv.

001581636

WPI Acc No: 1976-16028X/197609

Water-and oil-repellent aq. dispersion compsn. - useful in textile inds.
contg. polymers and non-ionic emulsifiers

Patent Assignee: ASAHI GLASS CO LTD (ASAG)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 51006192	A	19760119				197609 B
JP 78004159	B	19780214				197810
JP-A-53-4159						

Priority Applications (No Type Date): JP 7476425 A 19740705

Abstract (Basic): JP 51006192 A

The dispersion consists of 40 wt. % of a polymer selected from homopolymers of unsatd. esters e.g. polymer contg polyfluoroalkyl gp. and having an av. grain size 0.04-0.25 e.g. (meth)acrylate contg. perfluoroalkyl gp. with 3-20C; and 10 wt. % of a non-ionic emulsifier selected from polyoxy ethylene, oleyl ether, polyoxy ethylene octyl phenyl ether etc.

Derwent Class: A82; F06; G02

International Patent Class (Additional): B01F-017/42; C09K-003/18;

D06M-015/32

?

特 許 公 報

昭53-4159

⑫Int.Cl.²
D 06 M 15/32//
C 09 K 3/18

識別記号 ⑬日本分類
102 48 D 11
13(9) E 11
48 D 963.3

庁内整理番号 ⑭公告 昭和53年(1978) 2月14日
6859-47
6575-4A
7107-47
発明の数 1

(全 8 頁)

1

2

⑮撥水撥油剤水性分散液組成物

⑯特 願 昭49-76425
⑰出 願 昭49(1974)7月5日
公 開 昭51-6192
⑱昭51(1976)1月19日
⑲発 明 者 浮橋寛
東京都世田谷区尾山台2の24の
11
同 林孝雄
横浜市神奈川区栗田谷62
同 小嶋宏明
横浜市旭区鶴ヶ峰2の59の1
⑳出 願 人 旭硝子株式会社
東京都千代田区丸の内2の1の2
㉑代 理 人 弁理士 内田明 外1名

㉒特許請求の範囲

1 ポリフルオロアルキル基含有の重合体を乳化剤によつて水性媒体中に分散せしめた撥水撥油剤水性分散液組成物において、平均粒子径0.04~0.25μの前記ポリフルオロアルキル基含有重合体が親水性油性バランス(HLB)15~20の非イオン系乳化剤によつて水性媒体中に40重量%以下の濃度で分散せしめられ、且つ前記非イオン系乳化剤が前記ポリフルオロアルキル基含有重合体に対して3.5~10重量%の量的割合で添加されていることを特徴とする繊維用撥水撥油剤水性分散液組成物。

発明の詳細な説明

本発明は、撥水撥油剤水性分散液組成物に関し、更に詳しく言えば、ポリフルオロアルキル基含有の重合体を特定の非イオン系乳化剤によつて水性媒体中に分散せしめてなる改良された性能を有する撥水撥油剤水性分散液組成物に関するものである。

従来より、パーフルオロアルキル基を含有する

アクリル酸又はメタクリル酸エステルのようなポリフルオロアルキル基含有の重合し得る化合物の単独乃至相互重合体、或いはこれとアクリル酸エステル、無水マレイン酸、クロロブレン、ブタジエン、メチルビニルケトンのような重合し得る化合物との共重合体よりなる撥水撥油剤は知られている。而して、該撥水撥油剤は、主として繊維織物用処理剤として、有機溶剤溶液型、エアゾール型、水性乳化分散液型などの形態に調製されて、市販され使用されている。

特に、乳化剤によつて水性媒体中に分散せしめた水性乳化分散液型の撥水撥油剤は、繊維織物の原反加工時に広範囲に大量に使用されている。而しても、従来より商業的に利用されている水性乳化分散液型のもは、種々の理由により、乳化剤としてカチオン系乳化剤を使用したものが大部分である。即ち、市販品として知られているものは、カチオン系乳化剤によつて分散せしめた水性乳化分散液型が多い。

本発明者の研究によれば、従来市販の水性乳化分散液型の撥水撥油剤は、次の様な重大な欠点を有することが見出された。即ち、従来の水性分散液型撥水撥油剤は、原反加工時に繊維織物に均一な撥水撥油性能を付与し得ない。例えば、撥水撥油剤水性分散液を処理浴に仕込み、繊維織物の原反を、該分散液中に連続的に浸漬通過せしめることにより、撥水撥油処理する場合、付与される撥水撥油性能が後半で急激に低下する。即ち、後半の撥水撥油性能が前半に比して大巾に低下しているのである。

この原因について検討した結果、従来の撥水撥油剤水性乳化分散液は、繊維織物の原反の浸漬通過につれて、撥水撥油剤濃度が漸次減少する傾向が大きい、即ち繊維織物に対する含有撥水撥油剤重合体の選択吸着の傾向が大きいという欠点を有するからであることが見出された。従つて、連続処理の後半で処理液中の撥水撥油剤濃度が低下し

3

てしまい、充分な撥水撥油性能を付与し得なくなるものである。かかる欠点は、連続処理において得られる撥水撥油性能を変動せしめることになり、処理済の繊維織物の性能を不均一にさせるのである。

更に、従来より市販されている水性乳分散液型の撥水撥油剤は、化学的安定性が充分でない欠点も認められる。例えば、撥水撥油処理で通常併用される $Zn(NO_3)_2$ 、 $MgCl_2$ の如き架橋用触媒の添加により、ラテックス粒子の凝集が生じ易く、固形析出物を析出する傾向が大きい、又、PHの変動に対しても不安定であり、固形析出物の生起傾向が大きい。その他、撥水剤の併用なしの単独処理において充分な撥水性を付与し得ないという欠点も認められる。かかる欠点は、広範囲な商業的利用に対して支障となるので望ましくない。

本発明者は、前記の如き問題点の認識に基いて、従来の水性乳分散液型撥水油剤の欠点を解消すべく、種々の研究、検討を重ねた結果、次の様な興味深い事実を見出すに至つたものである。即ち、ポリフルオロアルキル基含有の重合体を水性媒体中に分散せしめる乳化剤として、特定の親水性親油性バランス(HLB)を有する非イオン系乳化剤を使用することによつて、繊維織物に対するポリフルオロアルキル基含有重合体の選択吸着を大巾に減少せしめることが出来、撥水撥油剤濃度の低下を抑制し得ることが見出されたものである。また、水性媒体中に分散せしめられるポリフルオロアルキル基含有重合体の平均粒子径が、撥水撥油性能及び化学的安定性に対して重要であることも見出された。

本発明は、前記の如き事実の発見に基いて完成されたものであり、ポリフルオロアルキル基含有の重合体を乳化剤によつて水性媒体中に分散せしめた撥水撥油剤水性分散液組成物において、平均粒子径0.04~0.25 μ の前記ポリフルオロアルキル基含有重合体が親水性親油性バランス(HLB)15~20の非イオン系乳化剤によつて水性媒体中に40重量%以下の濃度で分散せしめられ、且つ前記非イオン系乳化剤が前記ポリフルオロアルキル基含有重合体に対して3.5~10重量%の量的割合で添加されていることを特徴とする撥水撥油剤水性分散液組成物を提供するものである。

4

本発明においては、乳化剤として非イオン系乳化剤を使用することが重要であり、且つ該乳化剤のHLBが15~20であることが重要である。例えば、従来のカチオン系乳化剤では、繊維織物に対するポリフルオロアルキル基含有重合体の選択吸着を抑制できず、また非イオン系乳化剤であつてもHLBが12~13程度のものでは、かかる選択吸着を抑制し難い。また、ポリフルオロアルキル基含有重合体の平均粒子径が重要であり、余りに小さ過ぎる場合には化学的安定性が非常に悪くなり、平均粒子径0.05 μ 未満のものは製造面からも制約される。更に、平均粒子径が余りに大き過ぎる場合には、撥水撥油性能が低下すると共に、使用中の濃度変動についても望ましくない。尚、従来より、水性乳分散液型の撥水撥油剤において、カチオン系、アニオン系、非イオン系の各種乳化剤を使用し得ることは知られているが、これらは単に使用の可能性を開示するに留まり、特定のHLBの採用によつて繊維織物に対するポリフルオロアルキル基含有重合体の選択吸着を抑制し得、これにより撥水撥油剤濃度の低下に基く欠点を解消し得たことは、本発明者により初めて見出された事項である。

更に、本発明においては、特定の非イオン系乳化剤の使用量も重要であり、前記のポリフルオロアルキル基含有重合体に対して3.5~10重量%、特に4~6重量%程度の使用量が採用される。かかる特定の使用量以下の、例えば0.5~3重量%程度の使用量では、単独処理において充分な撥水性を付与し得ないだけでなく、化学的安定性が低いと共に前記の選択吸着性を増大せしめる。尚、従来のカチオン系乳化剤では、0.5~3重量%程度の使用量が採用されているが、ラテックスの化学的安定性を高めるために使用量を増すと、選択吸着性が更に増大するので、これ以上の使用量が採用できないのである。

本発明の撥水撥油剤分散液組成物においては、特定の非イオン系乳化剤及び特定の使用量更には特定平均粒子径の組合せにより、繊維織物に対するポリフルオロアルキル基含有重合体の選択吸着がないという特徴の他に、次の様な種々の利点が達成されるのである。即ち、本発明組成物は化学的安定性に優れており、例えば架橋用触媒としての $Zn(NO_3)_2$ 、 $MgCl_2$ 等を添加してもラテッ

5

クス粒子の凝集が生起せず、広いPH範囲にわたって安定であり、更に適用できる助剤の種類が多くアニオン系、カチオン系でも適用可能である。又、本発明組成物は、適用可能な繊維の種類が広いという利点も有する。更に、本発明の組成物は、5 単独処理でも高い撥水性能を示すものである。かかる本発明組成物の利点は、広範囲の商業的利用の観点から価値高いものであり、当該分野における技術進歩に対する寄与が大きいものと言えるのである。

尚、本発明組成物において、ポリフルオロアルキル基含有重合体の濃度が40重量%以下であることは、撥水撥油剤組成物としての前記の如き性能に対して特に影響するものでないが、安定な水性乳化分散液として得るためには、前記濃度範囲を採用するのが望ましい。即ち、40重量%を超える濃度では、安定な水性乳化分散液とすることが困難であり、ポリフルオロアルキル基含有重合体がブロック化してしまうので、繊維織物に均一な撥水撥油性皮膜を形成させ難いのである。而して、0.1~35重量%程度の濃度が好ましい。また、通常的水性乳化分散液型撥水撥油剤は、稀釈形態で使用されるのが普通であり、例えば10重量%以下、0.1~5重量%程度の低濃度に稀釈されて使用される。

本発明において、ポリフルオロアルキル基含有重合体の平均粒子径は、次の様にして測定されるものである。即ち、乳化剤によつて分散せしめられた該重合体の水性分散液を水で0.3重量%の濃度に稀釈し、ガラス板に塗布し室温で乾燥し、カーボンレプリカ法により電子顕微鏡で50,000倍の像を撮影する。得られる写真の粒子100個の粒子径を測定し、平均値を求め平均粒子径とする。平均粒子径は、前記の様に0.04~0.25 μ が普通であり、好ましくは0.05~0.20 μ が採用される。

本発明において、ポリフルオロアルキル基含有の重合体としては、従来より公知乃至周知のものなど、前記の平均粒子径範囲にある限り、特に限定されずに種々のものを例示可能である。例えば、炭素数3~20個のパーフルオロアルキル基を含むアクリレート又はメタクリレートで代表される不飽和エステル類の単独重合体、或いはこれと他の共単量体との共重合体などがあげられ得る。ま

6

た、 $\text{CF}_2\text{C}(\text{CF}_3)\text{COOCH}_3 > \text{CF}(\text{CF}_3)_2\text{CONHCOOCH}_3$
 $= \text{CH}_2, \text{H}(\text{CF}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2, \text{CF}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$
 の如きポリフルオロアルキル基含有の重合し得る化合物の重合体又は共重合体などもあげ得るのであるが、撥水撥油剤としては、前記の如きパーフルオロアルキル基を含有するものの方が望ましい。

本発明においては、入手の容易性その他を考慮10 するならば、一般式 $\text{RfROCOCH}_2\text{R}' = \text{CH}_2$ (但し、式中のRfは3~20個の炭素原子をもつ直鎖状又は分岐状のパーフルオロアルキル基、Rは0~10個の炭素原子をもつ直鎖状又は分岐状のアルキレン基、R'は水素原子又はメチル基を示す) で表わされる末端パーフルオロアルキル基を含有するアクリレート又はメタクリレートの重合体或いは他の共単量体との共重合体が、ポリフルオロアルキル基含有の重合体として広範囲な商業的利用に対して特に有利と言える。又、Rfは炭素数15 6~12個のパーフルオロアルキル基であることが、Rは炭素数2~4個のアルキレン基であることが、特に望ましいものである。

通常は、前記ポリフルオロアルキル基含有の重合し得る化合物の他に、エチレン、酢酸ビニル、25 塩化ビニル、弗化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、スチレン、 α -メチルスチレン、P-メチルスチレン、アクリル酸とそのアルキルエステル、メタクリル酸とそのアルキルエステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、メチロール化ジアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、ビニルアルキルエーテル、ハロゲン化アルキルビニルエーテル、ビニルアルキルケトン、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、35 グリシジルアクリレート、無水マレイン酸の如きポリフルオロアルキル基を含まない重合し得る化合物の一種又は二種以上を、重合体の構成単位として共重合させることも可能である。かかる化合物を共重合させることによつて、撥水撥油性以外に、防汚性、耐ドライクリーニング性、耐洗滌性、選択溶解性、柔軟性、触感、風合などの種類の性質を適当に改善し得るものである。

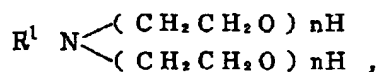
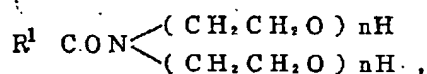
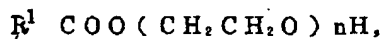
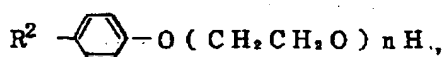
ポリフルオロアルキル基含有の重合し得る化合物の共重合割合は、少なくとも25重量%、好ま

7

しくは40重量%以上、特に50~80重量%程度が撥水撥油性の点で適当である。残りは、前記の各種共単量体を種々組合せたものである。

本発明におけるポリフルオロアルキル基含有の重合体を含む撥水撥油性分散液は、通常共重5合しようとする化合物の混合物を、特定の非イオン系乳化剤などの存在下に水性媒体中に乳化させ攪拌下に共重合させる方法で直接に調製され得る。重合開始源として、有機過氧化物、アゾ化合物、過硫酸塩の如き各種の重合開始剤、更にはγ線10の如き電離性放射線などが採用され得る。また特定の非イオン系乳化剤に組合せて、他のアニオン系、カチオン系、非イオン系の各種乳化剤を併用しても良い。尚、前記とは異なる重合形式で得たポリフルオロアルキル基含有の重合体を、各種添15加剤と共に特定の非イオン系乳化剤によつて水性媒体中に乳化分散せしめる方法でも、本発明の撥水撥油性分散液組成物として調製し得るものである。

而して、特定の非イオン系乳化剤は、親水性親20油性バランス(HLB)が15~20の範囲にあるものが選定される。好ましくはHLBが16~18程度の非イオン系乳化剤が採用され得る。例えば、 $R^1-O(CH_2CH_2O)_nH$ 、



の如き一般式で示されるもの(但し、 R^1 は炭素数12~18の飽和或いは不飽和の高級アルキル35基、 R^2 はオクチル、ノニルなどの高級アルキル基、 n は15~100、 a 、 b 、 c は夫々10~100、20~100、10~100を表わす)、更にはポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、蔗糖エステルなどがあげられ得る。好まし40い具体例としては、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフエニル

8

エーテル、ポリオキシエチレンステアシルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマーなどが例示され得る。

本発明の撥水撥油性分散液組成物は、被処理物品の種類や形態その他などに応じて、任意の方法で被処理物品に適用さる得る。例えば、浸漬塗布、噴霧塗布などの如き被覆加工の既知の方法により、被処理物品の表面に付着させ乾燥する方法が採られる。又、必要ならば適当なる架橋剤と共に適用し、キュアリングを行なつても良い。更に、本発明の撥水撥油性分散液組成物に、他の撥水剤や撥油剤或いは防虫剤、難燃剤、帯電防止剤、染料定着剤、防シワ剤、酸化防止剤、安定剤などを添加して併用することも勿論可能である。而して、本発明組成物は、連続的な浸漬含浸処理用として、特に利点を発揮し得るものである。

本発明の撥水撥油性分散液組成物で処理され得る物品は、特に限定なく種々の例をあげることが出来る。例えば、繊維織物などに対して特に有利に適用できる他、ガラス、紙、木、皮革、毛皮、石棉、レンガ、セメント、金属及び酸化物、窯業製品、プラスチック、塗面およびプラスチックなどがある。而して、繊維織物としては、綿、麻、羊毛、絹などの動植物性天然繊維、ポリアミド、25ポリエステル、ポリビニルアセタール、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレンの如き種々の合成繊維、レーヨン、アセテートの如き半合成繊維、ガラス繊維、アスベスト繊維の如き無機繊維、あるいはこれらの混合繊維の織物30があげられる。

次に、本発明の実施例について更に具体的に説明するが、この説明が本発明を限定するものでないことは勿論である。

以下の実施例及び比較例中に示す撥水性、撥油性については、次の様な尺度で示してある。即ち、撥水性はJIS L-1005のスプレー法による撥水性 α (下記第1表参照)をもつて表わし、撥油性は下記第2表に示す如くn-ヘプタンとメジコールとの各混合比の組成物を被試験物に滴下して、その液滴を3分間以上保持するか否かをもつて撥油性 β として表わしている。

9

第 1 表

撥水性 ₆	状 態
100	表面に付着湿潤のないもの
90	表面にわずかに付着湿潤を示すもの
80	表面に部分的に湿潤を示すもの
70	表面に湿潤を示すもの
50	表面全体に湿潤を示すもの
0	表裏面が完全に湿潤を示すもの

第 2 表

撥油性 ₆	混 合 物 組 成	
	n-ヘプタン (容量%)	メジオール (容量%)
150	100	0
140	90	10
130	80	20
120	70	30
110	60	40
100	50	50
90	40	60
80	30	70
70	20	80
60	10	90
50	0	100
0	100%メジオールを保持し得ない	

尚、撥水性₆、撥油性₆に+印を付したものは、30 それぞれの性能がわずかに良好なものを示している。

また、化学的安定性及びPH安定性の試験は次の如く行なつた。即ち、化学的安定性試験は、固形分濃度2重量%に調整した水性分散液100g 35 を、500mlビーカーに採取し、これに4%Zn

10

(NO₃)₂水溶液又は4%MgCl₂水溶液を100g加えて良く混合する。次いで、30℃に保つた恒温水槽内で、80回/分の速度で15時間ゆるやかに振とうする。得られる混合液を325メツ

5 シュの金網で濾過し、金網ごと乾燥して、析出物の重量を測定し、析出率₆を求める。而して、PH安定性試験は、面形分濃度2重量%に希釈した水性分散液100gをとり、これに各種濃度の苛性ソーダ水溶液を加えて全液量を200gとする。


10 次いで、30℃で15時間静置後、析出物を325メツシュの金網で濾過し、金網ごと乾燥して析出物の重量を測定し、析出率₆を求める。

実施例 1～6及び比較例 1～3

撥水撥油剤重合体としてCH₂=CHCOOCH₂

15 CH₂(CF₂)_nCF₃。(但し、n=5, 7, 9および11が重量比で4:3:2:0.5)74重量%、塩化ビニル25重量%、およびメチロール化ジアセトンアクリルアミド1重量%の共重合体を使用した。該共重合体100重量部に対して、

20 非イオン系乳化剤ポリオキシエチレンオクチルフ

エニルエーテル(C₈H₁₇--O(CH₂CH₂O)₂。

H)を5重量部含有する水分散液が調製される。該水分散液中の前記共重合体固形分濃度を0.6重量%に

25 調整する。水分散液中の前記共重合体の平均粒子径を、下記第3表の如く変えて、化学的安定性試験及び木綿ブロードを試験布とする撥水撥油性試験を行なつた。撥水撥油性試験は、試験布を前記

夫夫の水分散液に1分間浸漬し、2本のゴムロー

ルの間で絞つて、ウェットピッキングアップを85%

とした。次いで、100℃で3分間乾燥、さらに

150℃で3分間熱処理することにより撥水撥油

処理した。かくして得られる被処理布について、

撥水撥油性を測定した。以上の結果を、下記第3

表にまとめて示す。

11

12

第 3 表

	共重合体の 平均粒子径(μ)	Zn(NO ₃) ₂ による化学 的安定性(析出率%)	撥水性	撥油性
比較例1	0.02 ^a	4.0	100	120 ⁺
" 2	0.03	3.2	100	120 ⁺
実施例1	0.05	0.8	100	120 ⁺
" 2	0.07	0.6	100	120
" 3	0.1	0.4	100	120
" 4	0.15	0.5	90 ⁺	120 ⁺
" 5	0.2	0.3	90	120
" 6	0.25	0.3	80	100
比較例3	0.27	0.3	70 ⁺	70

実施例 7~8及び比較例 4~7

下記第4表に示す各種の撥水撥油剤水分散液を使用して、化学的安定性試験を行なった。その結果を下記第4表にまとめて示す。尚、下記第4表中において、FAは $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2$ 、 $(\text{CF}_2)_n\text{CF}_2$ (但し、 $n=5, 7, 9$ および20:1が重量比で4:3:2:0.5)、VCは塩化ビニル、HMDAAはメチロール化ジアセトンアクリルアミド、MMAはメチルメタクリレートをつつ示す。また、Emulgen 430は花王アトラス社製のポリオキシエチレンオレイルエーテル25からなる非イオン系乳化剤、Triton X-405はRohm & Haas社製のポリオキシエチレン*

*オクチルフエニルエーテルからなる非イオン系乳化剤、Armac Tはライオン・アーマー社製の牛脂アミンの酢酸塩からなるアニオン系乳化剤、Arquard 18-50はライオン・アーマー社製の $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ からなるカチオン系乳化剤を夫々表わし、更に市販品Aはdu Pont社から「Zoron-FR」なる商品名で販売されているカチオン系乳化剤使用のパーフルオロアルキル基含有重合体の水分散液よりなる撥水撥油剤、市販品Bはダイキン工業社から「Texguard」なる商品名で販売されているカチオン系乳化剤使用のパーフルオロアルキル基含有重合体の水分散液よりなる撥水撥油剤を夫々示している。

第 4 表

	共重合体組成 (重量比)	乳 化 剤 (重量%/共重合体)	共重合体の 平均粒子径 (μ)	化学的安定性 (析出率%)	
				Zn(NO ₃) ₂	MgCl ₂
実施例7	FA/VC/HMDAA (75/25/1)	Emulgen 430 (5%)	0.09	0.8	0.3
" 8	FA/MMA/HMDAA (89/10/1)	Triton X -405 (5%)	0.12	0.5	0.1
比較例4	FA/VC/HMDAA (74/25/1)	Armac T (3%)	0.11	21.5	17.3
" 5	FA/MMA/HMDAA (89/10/1)	Arquard 18-50 (3%)	0.14	12.2	5.8
" 6	市 販 品 A	カチオン系	0.15	11.4	7.2
" 7	市 販 品 B	カチオン系	0.10	14.7	8.6

13

14

実施例 9～16 及び比較例 8～13

*安定性を試験した。その結果を下記第5表にまと

実施例8及び比較例5の撥水撥油剤水分散液に
 ついて、下記第5表に示す夫々のPH下でのPH *

めて示す。尚、PH安定性試験は、前記の通りに
 行ない、析出率(%)を測定した。

第 5 表

実施例	PH	析出率(%)	比較例	PH	析出率(%)
9	3.5	0.1	8	4	0.1
10	5.3	0.1	9	5.7	0.1
11	6.5	0.1	10	6.5	2.0
12	8.5	0.1	11	9.0	7.0
13	9.5	0.1	12	9.5	8.3
14	10.0	0.3	—	—	—
15	10.5	0.1	—	—	—
16	11.5	0.1	13	11	10.0

第5表の結果から明らかな様に、本発明の分散液は広範囲のPHにわたって安定であり、これに対して従来の分散液はPHが6以上になると析出率が増大し、PHが8以上になると析出率が60%を超えてしまう。

実施例 17 及び比較例 14～16

実施例1、比較例4、比較例6（市販品A）、比較例7（市販品B）の四種類の撥水撥油剤水分散液を使用して、夫々について次の連続処理試験を行なった。即ち、夫々の水分散液を固形分濃度

0.3重量%に調製して500mlをパッド浴に入れ、ポリエステル65%-木綿35%の混紡布（巾30cm）を連続パッド-乾燥-キュアリングからなる撥水撥油処理にかけた。長さ約16m処理したところで水分散液は殆んど無くなった。処理された布の撥水性を2mおきの等間隔で計9点測定した。その結果を下記第6表にまとめて示す。尚、パッドの際のウェットピッキングアップは90%、乾燥は100℃×3分間、キュアリングは150℃×3分間である。

第 6 表（撥水性測定結果）

		実施例17	比較例14	比較例15	比較例15
撥水撥油剤の種類		実施例 1	比較例 4	市販品 A	市販品 B
処理布の長さの残存率(%)及び	0 [100]	100	80+	90	70+
	2	100	80+	90	70+
	4 [75]	100	80+	90	70+
	6	100	80+	80+	70+
	8 [50]	100	80+	80	70+
	10	100	80	70+	70
	12 [25]	100	70+	70	50+
	14	100	70	50+	50+
	16 [0]	90+	50	50	50

15

第6表の結果からも明らかな様に、本発明の撥水撥油剤は撥水性の数値も高く、処理液が殆んどなくなるまで同一の撥水性を示している。これに対して、アニオン系乳化剤又はカチオン系乳化剤を使用した比較例4の撥水撥油剤及び市販品のA 5とBは、処理液が四分の一以上あるいは半分以上残存している段階で撥水性が顕著に低下してくる。

16

この現象は、布地に吸着し易いカチオン系乳化剤を使用すると、撥水撥油剤ポリマーが布地に選択的に吸着し、処理を続けていくにつれて処理液の濃度が低下し、その結果撥水性の値も低くなると考えられる。これに対して非イオン系乳化剤を使用した場合には、選択吸着が生起せず、最後まで高い撥水性を維持し得るものと考えられる。